

1-6
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



15

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 55 913 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
C 01 G 49/00
B 01 J 23/887
C 07 B 41/06
C 07 B 41/08

⑳ Aktenzeichen: 198 55 913.5
㉔ Anmeldetag: 3. 12. 1998
㉕ Offenlegungstag: 8. 6. 2000

DE 198 55 913 A 1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Döst, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

㉓ Erfinder:
Arnold, Heiko, Dr., 68159 Mannheim, DE; Harth,
Klaus, Dr., 67317 Altleiningen, DE; Neumann,
Hans-Peter, Dr., 67067 Ludwigshafen, DE; Hammon,
Ulrich, Dr., 68165 Mannheim, DE; Felder, Raimund,
Dr., 67434 Neustadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉔ Multimetalloxidmasse zur gasphasenkatalytischen Oxidation organischer Verbindungen

㉕ Die Multimetalloxidmassen bestehen im wesentlichen

aus



wobei:

$\text{X}^1 = \text{Co}$ und/oder Ni ,

$\text{X}^2 = \text{Si}$ und/oder Al ,

$\text{X}^3 = \text{Alkali}$,

$0,3 \leq a \leq 1$,

$2 \leq b \leq 10$,

$0,5 \leq c \leq 10$,

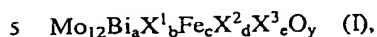
$0 \leq d \leq 10$,

$0 \leq e \leq 0,5$ und

y dem Betrag der Zahl entspricht, der sich unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität aus der Summe der Wertigkeiten und der stöchiometrischen Koeffizienten der übrigen Elemente ergibt, wobei in den kristallinen Anteilen neben $\beta\text{-X}^1\text{MoO}_4$ als Hauptkomponente $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ als Nebenkomponekte und kein MoO_3 vorliegt.

DE 198 55 913 A 1

Die Erfindung betrifft Multimetalloxidmassen der Formel



wobei

$\text{X}^1 = \text{Co}$ und/oder Ni , bevorzugt Co

$\text{X}^2 = \text{Si}$ und/oder Al , bevorzugt Si ,

10 $\text{X}^3 = \text{Alkali}$, vorzugsweise K , Na , Cs und/oder Rb , insbesondere K

$0,3 \leq a \leq 1$,

$2 \leq b \leq 10$,

$0,5 \leq c \leq 10$,

$0 \leq d \leq 10$,

15 $0 \leq e \leq 0,5$ und

y dem Betrag der Zahl entspricht, der sich unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität aus den Wertigkeiten und den stöchiometrischen Koeffizienten der übrigen Elemente ergibt, wobei in den kristallinen Anteilen neben β -(Co bzw. Ni) MoO_4 als Hauptkomponente $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ als Nebenkompone

20 oxidmassen bzw. der Formkörper.
Ähnliche Multimetalloxidmassen sind aus der EP-A 0 000 835 bekannt. Gemäß dieser Druckschrift werden diese Multimetalloxidmassen dadurch gebildet, daß das die katalytische Schlüsselphase dieser Multimetalloxidmassen bildende Bismut-Molybdän-Mischoxid in Abwesenheit der übrigen Konstituenten vorgebildet, nach seiner Vorbildung mit Quellen der übrigen Konstituenten der Multimetalloxid-Massen vermischt und das Gemisch nach Trocknung calciniert wird.

25 Aus der EP-B 0 575 897 sind Multimetalloxidmassen bekannt, die dreidimensional ausgedehnte Bereiche der chemischen Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ mit einem Größtdurchmesser von 1 bis 25 μm aufweisen bekannt. Diese Bereiche sind von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung abgegrenzt. Die bekannten Massen werden mittels eines Verfahrens gebildet, bei dem man zunächst ein feinteiliges Pulver aus calciniertem Mischoxid vorlegt und anschließend die Quellen der übrigen Bestandteile der Multimetalloxidmasse hinzugibt.

Beide vorstehend genannten Multimetalloxidmassen werden zur gasphasenkatalytischen Oxidation organischer Verbindungen verwendet. Abgesehen von ihrer zeit- und arbeitsaufwendigen Herstellung sind die bekannten katalytischen Multimetalloxidmassen hinsichtlich ihrer Aktivität und auch ihrer Selektivität noch nicht vollkommen befriedigend.

35 In EP-A-0 493 274 und DE-A-27 41 132 sowie DE-A-31 14 709 ist die Herstellung von Multimetalloxidmassen durch Fällung beschrieben, wobei eine gemischte Metallsalzlösung der Ausgangsmetalle mit Ammoniakmolybdatlösung gefällt wird. Die Aktivität und Selektivität der erhaltenen Katalysatoren ist nicht für alle Anwendungen ausreichend.

Der Erfindung liegt dementsprechend die Aufgabe zugrunde, Multimetalloxidmassen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen, die die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere soll die Herstellung vereinfacht sein; außerdem sollen die Multimetalloxidmassen in bezug auf ihre Aktivität und Selektivität bei der Gasphasenoxidation verbessert sein und eine gesteigerte Raum-Zeit-Ausbeute erlauben. Diese Aufgabe wird durch die eingangs aufgeführten Multimetalloxidmassen gelöst.

Die Bestimmung der Komponenten erfolgt dabei mittels Röntgendiffraktometrie.

45 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ liegt als hauptsächlich auftretende Nebenkompone vor. Vorzugsweise liegen als zusätzliche Nebenkompone $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{X}^1_6\text{Mo}_{12}\text{Fe}_4\text{Bi}_{1,5}\text{O}_x$ oder Gemische davon in den kristallinen Anteilen vor, wobei x die für y angegebene Bedeutung hat.

Vorzugsweise liegt in den kristallinen Anteilen kein $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ vor.

X^1 kann Co und/oder Ni sein. Bevorzugt sind Gemische mit einem überwiegenden Anteil von Co , insbesondere ist $\text{X}^1 = \text{Co}$.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung derartiger Multimetalloxidmassen, bei dem man

- 50 a) eine erste wäßrige Lösung A der Konstituenten Bi , Fe und X^1 herstellt,
b) eine zweite wäßrige Lösung B der Konstituenten Mo und X^3 herstellt,
c) die Lösungen A und B vermischt, wobei eine Lösung oder Aufschlämmung des Konstituenten X^2 mit der Lösung A, B oder deren Gemisch vermischt wird,
55 d) das in c) erhaltene Gemisch oder Fällungsprodukt trocknet,
e) das in d) erhaltene Produkt calciniert.

Vorzugsweise werden dabei die wäßrigen Lösungen A und B gemischt, und die Mischung davon wird mit einer Lösung oder Aufschlämmung des Konstituenten X^2 vermischt.

60 Das Calcinieren erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 450 bis 490°C, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 460 bis 480°C, speziell bei einer Temperatur im Bereich von 465 bis 477°C.

Das Trocknen erfolgt vorzugsweise mittels Sprühtrocknung.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Multimetalloxidmassen der Formel I mittels eines Eintopf-Verfahrens hergestellt. Dabei wird zunächst eine erste wäßrige Lösung mit den Konstituenten Bi , Fe , X^1 hergestellt. Die Herstellung der ersten wäßrigen Lösung erfolgt aus geeigneten wasserlöslichen Ausgangsverbindungen der Konstituenten Bi , Fe und X^1 . Derartige wasserlösliche Verbindungen der genannten Konstituenten sind Sulfate, Halogenide, Acetate, Formiate, Nitrate, Carbonate etc. Von diesen wasserlöslichen Ausgangsverbindungen sind für die Herstellung der ersten wäßrigen Lösung die Nitrate bevorzugt. Um die erste wäßrige Lösung herzustellen, kann es notwendig sein, die Ausgangsverbindun-

gen bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei einer Temperatur zwischen 50°C und 70°C zu lösen.

Gleichermaßen wird eine zweite wäßrige Lösung B der Konstituenten Mo und X³ hergestellt. Insbesondere wird hierzu Ammoniummolybdat eingesetzt. Das Alkalimetall X³ ist vorzugsweise Kalium, das als KOH eingesetzt wird. Auch diese Lösung kann bei einer Temperatur zwischen 50°C und 70°C hergestellt werden. Sodann werden die beiden Lösungen vermischt, beispielsweise, indem Lösung A in Lösung B gepumpt wird. Der Konstituent X² kann dabei in der Lösung A, der Lösung B oder dem Gemisch enthalten sein beziehungsweise diesen in Form einer Lösung oder Aufschlämmung zugesetzt sein. Vorzugsweise wird ein Kieselöl dem Gemisch zugesetzt, sofern in dem Gemisch X² Silicium ist.

Das Vermischen der Lösungen bewirkt eine Fällung der Metalle.

Falls die katalytische Multimetalloxidmasse Poren aufweisen soll, so ist es bevorzugt, als Einsatzstoffe Ammoniumsalze bzw. Nitrate der Ausgangsverbindungen einzusetzen, so daß ein porenhaltiger Katalysator entsteht. Werden keine Ammoniumsalze oder Nitrate eingesetzt, so kann man auch einer der beiden wäßrigen Lösungen oder auch beiden wäßrigen Lösungen Ammoniumnitrat als Porenbildner hinzuzufügen. Bei Bedarf kann einer oder beiden vorstehend genannten wäßrigen Lösungen auch eine feinteilige Suspension von Aluminiumoxid- und/oder Siliciumoxid-Teilchen hinzugefügt werden. Das Aluminiumoxid bzw. das Siliciumoxid fungiert als inerte Verdüner.

Nach erfolgter Fällung wird der Niederschlag von dem Rest des Lösungsmittels abgetrennt. Dazu kann er durch Eindampfen getrocknet werden. Bevorzugt erfolgt jedoch das Abtrennen mittels Sprühtrocknung. Die Sprühtrocknung kann bei Gleich- oder Gegenstromführung erfolgen. Während der Sprühtrocknung liegt die Temperatur am Sprüheintritt bei ca. 400°C, die Temperatur am Sprühturmausgang bei ca. 120 bis 140°C. Durch das Sprühtrocknen werden Teilchen bzw. Partikel der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmasse mit einem Durchmesser von etwa 1 bis 100 µm erhalten. Das nach dem Sprühtrocknen erhaltene Pulver wird je nach gewünschter Katalysatorform weiter verarbeitet. Zur Herstellung von Ringkatalysatoren wird das erhaltene Pulver unter Verwendung von maximal 4 Gew.-% Graphit (BET-Oberfläche 5–15 m²/g, mittlerer Teilchendurchmesser < 30 µm) als Tablettierhilfsmittel tablettiert und sodann zur Oxidbildung bei einer Temperatur von vorzugsweise 150° bis 300°C zersetzt. Anschließend wird die resultierende oxidische Masse bei den vorstehend angegebenen Temperaturen calciniert. Der Verfahrensschritt der Zersetzung und derjenige der Calcinierung kann in einer Inertgasatmosphäre, an Luft, unter Sauerstoff, Stickstoff usw. erfolgen. Das Calcinieren und das Zersetzen können als Verfahrensschritte ineinander übergehen. Zur Herstellung von Splitt-Katalysatoren wird das nach dem Sprühtrocknen erhaltene Pulver geknetet, sodann getrocknet und grob zermahlen. Anschließend wird es wie beschrieben zersetzt und calciniert, woran sich ein Versplitten und Aussieben anschließen.

Zur Herstellung von Schalenkatalysatoren wird das nach der Sprühtrocknung erhaltene Pulver geknetet, getrocknet und grob zermahlen und sodann wie beschrieben zersetzt. Nach dem Zersetzen wird auf eine definierte Korngröße gemahlen, der Katalysatorträger beschichtet und erst anschließend calciniert.

Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Multimetalloxidmasse der Formel $I Mo_{12} Bi_a X^1_b Fe_c X^2_d X^3_e O_y$ enthält als X¹ Co und/oder Ni, bevorzugt jedoch Co. X² ist Si und/oder Al, bevorzugt Si. Bei X³ handelt es sich um Alkalielemente Li, Na, K, Cs und/oder Rb vorzugsweise K, Na und/oder Cs, stärker bevorzugt jedoch um K; der Wert für die Variable a liegt im Bereich von 0,3 bis 1. Bevorzugt ist $0,4 \leq a \leq 1$, insbesondere $0,4 \leq a \leq 0,95$. Der Wert für die Variable b liegt im Bereich von 2 bis 10, bevorzugt ist $4 \leq b \leq 8$, am stärksten bevorzugt $6 \leq b \leq 8$; der Wert für die Variable c liegt im Bereich von 0,5 bis 10, bevorzugt im Bereich zwischen 1 und 5, insbesondere im Bereich zwischen 2 und 4. Der Wert für die Variable e liegt erfindungsgemäß im Bereich zwischen 0 und 0,5, insbesondere ist e innerhalb dieses Bereichs > 0. Bevorzugt ist $0,01 \leq e \leq 0,5$, am stärksten bevorzugt $0,05 \leq e \leq 0,2$.

Der Wert für O (Sauerstoff) ergibt sich aus dem Betrag der Zahl der Summe der Wertigkeiten bzw. der stöchiometrischen Koeffizienten der übrigen Elemente, d. h. der Kationen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird bevorzugt eine Multimetalloxidmasse hergestellt, bei der das Verhältnis von Co/Ni wenigstens 2 : 1, stärker bevorzugt wenigstens 3 : 1, noch stärker bevorzugt wenigstens 4 : 1 beträgt. Am besten liegt nur Co vor. Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältliche Multimetalloxidmasse zeichnet sich neben der vorstehend beschriebenen Gesamtzusammensetzung ihrer Bestandteile durch eine charakteristische Phasenzusammensetzung aus, wie sie in den Beispielen anhand der Röntgendiffraktogramme nachgewiesen werden.

Bei besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen liegt der Wert für $1,5(a+c)+b$ zwischen 11 und 14, vorzugsweise zwischen 11,5 und 13. Besonders bevorzugt sind Werte für $1,5(a+c)+b$ im Bereich zwischen 11,8 und 12,5. Die Grenzwerte sind in den genannten Bereichangaben miteingeschlossen.

Die erfindungsgemäße Multimetalloxidmasse wird erfindungsgemäß zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Katalysator-Formkörpern verwendet. Dazu wird sie als Pulver eingesetzt. Die Formgebung selber kann vor oder nach der Calcinierung erfolgen. Als Formkörper sind Voll- oder Schalenkatalysatoren möglich. Bevorzugt sind aus der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmasse hergestellte Schalenkatalysatoren oder ringförmige Vollkatalysatoren, die durch Tablettieren oder Extrudieren erhalten werden können. Zudem kann der Katalysator als Splitt vorliegen.

Der Katalysator kann neben den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden noch weitere Bismut-haltige Oxide aufweisen, wie Bi₂W₂O₉ oder Bi₂Mo₃O₁₂. Die Oxide können dabei als Pulver vermischt und zu den Katalysatoren verarbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen eignen sich für die selektive Gasphasenoxidation von organischen Verbindungen, insbesondere Alkenen wie Propen. Insbesondere eignen sie sich für die Herstellung von α,β-ungesättigten Aldehyden und/oder Carbonsäuren aus Alkenen, Alkanen, Alkanonen oder Alkenalen. Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen zur Herstellung von Acrolein und Acrylsäure aus Propen bzw. Methacrolein und Methacrylsäure aus i-Buten eingesetzt.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

1. Herstellung der Aktivkomponente

(Ansatzgröße ca. 4–5 kg Sprühpulver)

Vorgehensweise für Bi_{1,0}-Ansatz

Es werden 2 Lösungen hergestellt:

a) Eisen-Cobalt-Bismut-Nitrat-Lösung (Lösung A)

Zu 3427,6 g einer auf 60°C vorgeheizten Cobaltnitrat-Lösung (12,4 Gew.-% Co) gibt man unter Rühren 1191,4 g Eisennitrat (14,2 Gew.-% Fe). Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min nachgerührt, wobei die Temperatur bei 60°C konstant gehalten wird. Zuletzt erfolgt die Zugabe von 1922,5 g der Bismutnitrat-Lösung (11,2 Gew.-% Bi). Bei einer Temperatur von 60°C wird nochmals 10 min nachgerührt.

b) Molybdän-Kalium-Lösung (Lösung B)

Zu 2500 g VE-Wasser gibt man unter Rühren 9,88 g KOH-Lösung (46,8 Gew.-% KOH) und heizt diese unter Rühren auf 60°C auf. In dieser Lösung werden bei 60°C unter Rühren 2182,9 g Ammoniumheptamolybdat gelöst. Man rührt diese Lösung 1 Stunde, wobei eine klare Lösung erhalten wird.

Fällen:

Zu der vorgelegten Lösung B gibt man über eine Pumpe unter Rühren Lösung A innerhalb von 15 min zu. Nach Beendigung der Zugabe wird noch mindestens 5 min nachgerührt, anschließend erfolgt die Zugabe von 188,2 g Kieselöl (50 Gew.-% SiO₂, Dichte 1,36 bis 1,42 g/ml, pH 8,5 bis 9,5, Alkaligehalt max. 0,5 Gew.-%). Es wird nochmals für mindestens 5 min nachgerührt. Während dieser Zeit wird die Temperatur des Fällansatzes bei 60°C konstant gehalten.

Sprühtrocknen:

Diese Lösung wird dann in einem Sprühtrockner versprüht. Die Eintrittstemperatur beträgt hierbei 380 ± 10°C, die Austrittstemperatur 115 ± 5°C. Die chemische Zusammensetzung des so erhaltenen Pulvers (4266 g), im folgenden SPLV genannt, beträgt Mo₁₂Co₇Fe_{2,94}Bi₁Si_{1,52}K_{0,08}O_x.

Als weitere Beispiele sind mit wechselnden Bi-Gehalten folgende SPLU präpariert worden:

Tabelle 1

Zugabe Bismut-Lösung für Füllansatz

Bi-Gehalt (bez. Mo ₁₂)	Zugabe Bi-Lsg. [g]
0 (Vergl.)	
0,3	576,7
0,45	865,1
0,6	1153,5
0,8	1538
1	siehe oben
1,5 (Vergl.)	2884
2 (Vergl.)	3845
3 (Vergl.)	5767

2. Herstellung und Testung der Katalysatoren

2.1 Herstellung und Testung von Katalysatorsplit, Eintopf-Sprühansatz

a) Kneten: 400 g des Sprühpulvers der Zusammensetzung Mo₁₂Co₇Fe_y-Si_{1,5}K_{0,08}O_x (y = 0 bis 3) werden in einem 2-l- Kneten nach der Zugabe von 45 bis 65 ml Wasser geknetet. Die Knetung erfolgt in 3 Schritten von 5, 10 und 15 min. Nach 5 beziehungsweise 10 min Knetzeit wird das Knetgut nochmals von Hand zerteilt und durchmischt, um eine gleichmäßige Einarbeitung zu gewährleisten.

- b) Trocknung: Im Anschluß an die Knetung erfolgt die Trocknung des grob zerteilten Knetguts während 2 h in einem Trockenschrank bei 120°C. Das so getrocknete Knetgut wird durch mechanische Beanspruchung und fraktioniertes Sieben auf eine Korngröße von 0,71 bis 1,6 mm gebracht (Splitten).
- c) Zersetzung: Die Zersetzung des zerkleinerten Katalysatorsplitts erfolgt in einem Labordrehrohr während 2 h bei einer Temperatur von 250°C im Stickstoffstrom.
- d) Calcination: Die Calcination erfolgt ebenfalls in einem Labordrehrohr während 6 h bei einer Temperatur von 466 bis 471°C im Luftstrom.

Der so erhaltene Katalysatorsplitt wird wie folgt getestet:
Einbau von ca. 30 g dieses Splitts in einen Rohrreaktor mit einem lichten Durchmesser von 8 mm. Dabei werden üblicherweise Schutthöhen von ca. 65 cm im Rohrreaktor erreicht (entspr. einer Schüttdichte von 0,9 bis 0,95 g/ml). Bei einer konstanten Betriebstemperatur von 359°C wird die Menge an Feedgas (Gemisch aus 5 Vol.-% Propen, 9,5 Vol.-% Sauerstoff und 85,5 Vol.-% Stickstoff) solange variiert, bis der Propen-Umsatz gemessen als

$$U_{\text{Propen}}^{[\%]} = \frac{U_{\text{Propen,Eingang}} - C_{\text{Propen,Ausgang}}}{C_{\text{Propen,Eingang}}} \times 100$$

95% beträgt. Gemessen wird die Selektivität zu den Wertprodukten Acrolein (S_{ACR}) und Acrylsäure (S_{ACS}). Diese berechnen sich wie folgt:

$$S_{\text{ACR}}^{[\%]} = \frac{A_{\text{ACR,Ausgang}}}{C_{\text{Propen,Eingang}} - C_{\text{Propen,Ausgang}}} \times 100$$

$$S_{\text{ACS}}^{[\%]} = \frac{C_{\text{ACS,Ausgang}}}{C_{\text{Propen,Eingang}} - C_{\text{Propen,Ausgang}}} \times 100$$

Die Selektivität für die Wertprodukte (S_{WP}) beträgt:

$$S_{\text{WP}}^{[\%]} = S_{\text{ACS}} + S_{\text{ACR}}$$

Bei der Testung dieser Katalysatoren wurden folgende Werte bestimmt:

Tabelle 2

Performance des Katalysatorsplitts

Lfd.Nr.	T_{Calc} [°C]/6 h	Bi-Ge- halt	Bela- stung ¹	U_{Propen} [%]	S_{ACS} [%]	S_{ACR} [%]	S_{WP} [%]
V1	467	0	1,74	60	74,5	0	74,5
2	471	0,3	3	95	90,3	6,8	97,1
3	469	0,6	4,9	95	90,2	7,4	97,6
4	471	1	3	95	89,6	4,1	93,7

¹ ausgedrückt als Nl_{Propen}/h

2.2 Herstellung und Testung von Schalenkatalysatoren, Eintopf-Sprühansatz

Bei der Herstellung der Schalenkatalysatoren verfährt man bei den Verfahrensschritten Kneten, Trocknen und Zersetzung wie unter 2.1 beschrieben. Daran schließen sich folgende Schritte an:

- a) Mahlung: In einer Zentrifugalmühle (Typ ZM 100, Retsch) wird der zersetzte Katalysatorvorläufer auf eine Korngröße $\leq 0,12$ mm gemahlen.

b) Beschichtung: Dieses Pulver wird in einer an sich bekannten Art auf Steatitkugeln (nicht porös, $\phi = 3$ bis 4 mm) aufgebracht (siehe z. B. DE-A 29 09 671 und EP-A 0 293 859). Beschichtungshilfsmittel ist in der Regel Wasser oder ein Wasser/Glycerin-Gemisch, kann aber auch, z. B. zur Erlangung besonders abriebfester Katalysatoren, ein Gemisch aus Wasser/Alkohol und Tetramethoxysilan beziehungsweise Tetraethoxysilan sein. Als Alkohole kommen Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol in Frage. Der Schalenanteil (S) berechnet sich wie folgt:

$$S[\%] = 100 \frac{m_{\text{Steatit}}}{m_{\text{Steatit}} + m_{\text{Aktivkomponente}}} \times 100$$

c) Calcination: wie unter 2.1 beschrieben, Temperatur siehe Tabelle 3.

Bei diesen Schalenkatalysatoren erfolgt die Testung ebenfalls in einem Reaktor mit einem lichten Durchmesser von 15 mm. Eingefüllt werden hier 120 g Katalysator. Die Reaktionstemperatur wird hierbei solange variiert, bis der Propen-Umsatz bei einer Propenladung von 5 $\text{Nl}_{\text{Propen}}/\text{h}$ 95% erreicht hat.

Tabelle 3

Performance der Schalenkatalysatoren

Lfd. Nr.	Bi-Anteil	T_{cal}	S	Belastung	Temperatur	U_{Propen}	S_{ACR}	S_{ACS}	S_{WP}
5	0,3	477	50	4,9	386	95,5	73,4	21,8	95,2
6	0,45	474	51	5	304	95	89,5	3,9	93,4
7	0,6	468	50	5	321	95,1	90,8	5,6	96,4
8	0,8	474	50	5	318	95	91,6	4,3	95,9
V9	2	466	50	4,7	311	95,5	72,8	3,5	76,3
V10	3	473	52	5	313	95,2	86,2	3,4	89,6

2.3 Herstellung und Testung von Katalysatoren aus getrennt präparierten Pulvern

Im folgenden werden Katalysatoren beschrieben, die durch Mischen zweier getrennt präparierter Pulver hergestellt wurden. Die Präparation der erfindungsgemäßen Katalysatorpulver 1 entspricht der oben beschriebenen Vorgehensweise. Vor dem Kneten der Aktivmasse erfolgt eine homogene Durchmischung der beiden Pulver, die in den in der Tabelle angegebene Gewichtsverhältnissen gemischt werden. Es werden insgesamt zwei verschiedene zusätzliche Katalysatorpulver (im folgenden Pulver 2 genannt) verwendet:

1. $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (ASTM-Nr. 33-0221)

Präparation analog US 5,449,821, Beispiel a) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1 bis 25 μm

2. $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (ASTM-Nr. 21-0103)

In 500 g VE-Wasser werden bei 60°C 389,2 g Ammoniumheptamolybdat gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren im Verlauf von 90 min eine 11,2 Gew.-% Bismut enthaltende Bi-Nitrat-Lösung. Nach beendeter Zugabe wird die Suspension noch 30 min gerührt. Mittels eines Sprühtrockners wird die Suspension getrocknet. Das getrocknete Pulver wird in einem Laborofen bei einer Temperatur von 220°C während 2 h zersetzt. Die Calcination erfolgt bei einer Temperatur von 580°C während 8 h. Die so erhaltene Substanz kann durch ein Röntgendiffraktogramm charakterisiert werden. Diese Substanz besitzt die typischen Reflexe, wie sie für diese Verbindung in der ASTM-Kartei unter der Nummer 21-0103 zu finden sind.

Nachfolgende Tabelle stellt alle nach diesem Konzept präparierten Katalysatoren in der Übersicht dar. Das sogenannte Pulver 1 entspricht den weiter oben genannten Beispielen.

Die Testung erfolgt entsprechend der weiter oben beschriebenen Vorgehensweise, d. h. Splitt wird im 8-mm-Rohr bei 358°C und die Schalenkatalysatoren werden bei einer festen Propen-Beladung von 5 $\text{Nl}_{\text{Propen}}/\text{h}$ in einem 15-mm-Rohr

getestet.

Tabelle 4

Präparation gemischtphasiger Katalysatoren

Lfd. Nr.	Bi-Gehalt Pulver 1 (entspr. Lfd. Nr.)	Pulver 2	Mischungs- verhältnis [g Plv. 1/g- Plv. 2]	Schalen- anteil	T_{calc} [°C]/6h
11	0,6 (Nr. 3)	$Bi_2Mo_3O_{12}$	500/52	50	471
12	1,0 (Nr. 4)	$Bi_2Mo_3O_{12}$	550/55,2	51	473
13	0,6 (Nr. 3)	$Bi_2Mo_3O_{12}$	400/41,7	Splitt	469
14	0,6 (Nr. 3)	$Bi_2W_2O_9$	400/64,5	Splitt	467
15	0,3 (Nr. 2)	$Bi_2W_2O_9$	400/66,3	Splitt	468
16	0,3 (Nr. 2)	$Bi_2Mo_3O_{12}$	400/42,7	Splitt	478

Tabelle 5

Performance der gemischtphasigen Katalysatoren

Lfd. Nr.	Bi- Anteil (Summe)	Bela- stung	Temp.	U_{propen}	S_{ACR}	S_{ACS}	S_{WP}
11	1,6	4,9	345	94,7	87,3	9,7	97
12	2	5,2	325	95,0	91,4	4,4	95,8
13	1,6	2,45	359	95,0	88	9,4	97,4
14	1,6	2,56	358	95,0	87,5	9,4	96,9
15	1,3	3,69	359	94,9	89,4	7,5	96,9
16	1,3	3,35	358	95,0	90,1	6,9	97

2.4 Herstellung und Testung von ringförmigen Katalysatoren in technischen Rohren

Die technischen Rohre weisen dabei einen Durchmesser von 21 bis 26 mm auf. Die in den technischen Rohren eingesetzten Katalysatoren unterscheiden sich von den bisher beschriebenen Massen dahingehend, daß kein Katalysatorsplitt verwendet wird, sondern ein ringförmiger Katalysator entsprechend einem Zylinder mit der Höhe h und dem Durchmesser D, oder eine zentrierte runde Bohrung mit dem Durchmesser d aufweist. Dieser ringförmige Katalysator wird in an sich bekannter Weise aus dem Sprühpulver unter Verwendung von Graphit (Zugabe 1 bis 3 Gew.-%) als Tablettierhilfsmittel hergestellt. Die Katalysatorringe sind durch die Abmessungen Außendurchmesser, Tablettenhöhe und Innendurchmesser charakterisiert. Üblicherweise werden Tabletten der Geometrie $5*2*$ beziehungsweise $5*2*2*$ mm ($D*h*d$) verwendet.

Die thermische Behandlung des Katalysatorringes erfolgt mehrstufig. Jeweils 1 bis 2 Stunden bei 190, 220, 245°C, anschließend 4 bis 6 h bei der in der Tabellen angegebenen Endcalcinationstemperatur. Dieser Katalysator wird in ein Reaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 26 mm gefüllt, wobei die Füllhöhe des Katalysators 270 cm beträgt. In der Rohrmittle befindet sich eine Thermohülse von 4 mm Durchmesser, die zur Bestimmung des Temperaturverlaufs im Katalysatorbett dient. Das gefüllte Katalysatorvolumen beträgt 1,4 l, die Katalysatormasse 1,4 kg. Die Belastung mit Propen wird in diesen Beispielen nicht in Normliter Propen pro Stunde angegeben, sondern in Normliter Propen pro Liter Katalysator und Stunde, d. h. in der Einheit $[h^{-1}]$. Betrieben werden diese Katalysatoren bei einem Propen-Umsatz von

93 bis 95,5% unter der Voraussetzung, daß sie eine entsprechende Grundaktivität aufweisen. Die Zusammensetzung des Feedgases beträgt 5,5 Vol. % Propen, 9,6 Vol.-% O₂, 2,4 Vol.-% H₂O und 82,5 Vol.-% N₂. Der Eingangsdruck vor der Katalysatorschüttung beträgt 1,2 bar Überdruck. Die maximale Temperatur innerhalb des Katalysatorbetts, die im Betriebszustand erreicht wurde, betrug 418°C (bei einer Last von 150 Nl_{Propen}/l_{Kat}h). Verbrauchter Katalysator konnte durch eine Behandlung mit einem Gemisch aus 95 Vol.-% N₂, 5 Vol.-% O₂ bei 328°C für 24 Stunden regeneriert werden. In der nachfolgenden Tabelle bedeutet RZA die Raum-Zeit-Ausbeute.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 6

Performance der Katalysatoren im technischen Rohr

Lfd Nr	Bi-Anteil	T _{cat}	Belastung	Temperatur (S alzbad)	U _{Propen} [%]	S _{ACR} [%]	S _{ACS} [%]	S _{WP} [%]	RZA ²
1	0	467	100	350	75,2	82,0	1,2	83,2	117,5
3	0,6	469	125	318	93,4	92,5	4,6	97,1	212,9
3 ³	0,6	469	125	328	94,0	93,0	4,4	97,4	215,0
3 ⁴	0,6	469	125	318	94,0	92,0	4,8	96,8	213,6
3	0,6	469	150	329	93,5	90,2	6,7	96,9	255,3
4	1	471	125	325	94,0	90,2	4,4	94,6	208,8
4 ³	1	471	125	338	94,2	89,0	5,2	94,2	208,3
9	1,5	470	125	320	95,2	89,3	3,8	93,1	208,1

¹ Nl_{Propen}/l_{Kat}h

² berechnet als $\frac{\text{umgesetztes Propen}}{\text{l}_{\text{Kat}}\text{h}}$ wobei nur die Menge, die zu ACR bzw. ACS umgesetzt wurde, berücksichtigt ist

³ Nach einer Laufzeit von 2000 h

⁴ Nach einer Behandlung mit einem Gemisch aus 95 Vol.-% N₂, 5 Vol.-% O₂ bei 328°C für 24 h.

Eine im Verlauf der Anwendung der Katalysatoren erfolgende Desaktivierung des Katalysators ist reversibel, d. h. eine – wie vorstehend beschriebene – thermische Behandlung bei Reaktionstemperatur in Luft oder Stickstoff oder Gemischen aus beiden für 24 h stellt sich die ursprüngliche Aktivität/Selektivität wieder her.

Vergleichsversuche

Katalysator F2 und F3 entsprechend EP-A-0 575 897 werden in einem technischen Rohr analog der vorstehenden Beschreibung 2.4 getestet.

Tabelle 7

Vergl. bei Spiel	Be- lastung ¹	Temp (Salzbad)	U _{Propen} [%]	S _{ACR} [%]	S _{ACS} [%]	S _{WP} [%]	RZA ²
F2 aus EP 575 897	100	345	94,1	88,0	7,5	95,5	169
F3 aus EP 575897	100	334	95,0	89,4	5,9	95,3	170

¹ $Nl_{\text{Propen}}/l_{\text{Katal}}$

² berechnet als $\frac{\text{umgesetztes Propen}}{\text{Katal}}$ wobei nur die Menge, die zu ACR bzw. ACS umgesetzt wurde, berücksichtigt ist

Der Vergleich zeigt, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren im Hinblick auf die erreichbare Raum-Zeit-Ausbeute dem Vergleichskatalysator erheblich überlegen sind.

DE-A-27 41 132 offenbart einen Katalysator, der unter vergleichbaren technischen Bedingungen (4 m Länge, 25 mm Innendurchmesser, 2 l Katalysator) maximal 215 g Propen/l/h umzusetzen vermag, wobei die Selektivität zu den Wert-

produkten signifikant niedriger ist als bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren.
DE-A-31 14 709 offenbart z. B. in Beispiel 9 einen Katalysator zur Propenoxidation, der bei einer Belastung von 105 h⁻¹ schon eine Badtemperatur von 370°C benötigt, mithin für höhere Propenbelastungen nicht in Frage kommt, da hier infolge der hohen Temperaturen eine unbefriedigend kurze Lebensdauer zu erwarten ist.

3. Charakterisierung des Endprodukts

3.1 Porosimetrie (Splitt)

Porenvolumen (aus Quecksilber-Porosimetrie): 0,3–0,35 ml/g
BET-Oberfläche (aus N₂-Sorption): 5–8 m²/g

3.2 Analysen zu den Schalenkatalysatoren

Porenvolumen (aus Quecksilber-Porosimetrie): 0,2–0,3 ml/g
BET-Oberfläche (aus N₂-Sorption): 7–13 m²/g

3.3 Phasenzusammensetzung

Im fertigen Katalysator können mittels Röntgendiffraktometrie folgende Festkörperphasen nachgewiesen werden:

Tabelle 8

Im Röntgendiffraktogramm charakterisierbare Phasen in Abhängigkeit von der Sprühpulverzusammensetzung

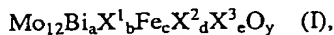
Bi-Gehalt	β -Co-MoO ₄ 210868	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ 310642	MoO ₃ 5-0508	β -Co-MoO ₄ 251434	Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ 210103	Co ₆ Mo ₁₂ Fe ₄ Bi _{1,5} O _x 370974	Bi ₃ Fe-Mo ₂ O ₁₂ 270047
0	÷	+	+	+	-	-	-
0,3	÷	+	-	+	+	-	-
0,45	÷	+	-	-	-	+	-
0,6	÷	+	-	+	+	+	-
0,8	÷	+	-	-	-	+	-
1	÷	+	-	+	+	+	-
2	÷	+	-	-	-	-	+
3	÷	+	-	-	-	-	+

Die zweite Zeile gibt in der Tabelle die ASTM-Nummern an.
Es ergibt sich folgendes:

1. β -CoMoO₄ als Hauptkomponente des Katalysators. Fe₂(MoO₄)₃ als wichtigste Nebenkompente.
2. Ein Ausschluß des MoO₃ sobald Bi zugegeben worden ist.
3. Eine Bildung der Verbindungen Bi₂Mo₃O₁₂ beziehungsweise Co₆Mo₁₂Fe₄Bi_{1,5}O_x im Bereich (Mo₁₂Bi_{0,3} bis Mo₁₂Bi_{1,0}) der Bi-Zugabe (eine exaktere Differenzierung zwischen den beiden Verbindungen ist infolge vielfältigen Linienüberlagerungen mit anderen Phasen schwer möglich).
4. Eine Bildung einer unerwünschten, da unselektiven Phase (Bi₃FeMo₂O₁₂) bei einer höheren Bi-Zugabe (Mo₁₂Bi₂ und Mo₁₂Bi₃).

Patentansprüche

1. Multimetalloxidmassen, im wesentlichen bestehend aus



wobei:

X¹ = Co und/oder Ni,

X² = Si und/oder Al,

X³ = Alkali

0,3 ≤ a ≤ 1,

2 ≤ b ≤ 10,

0,5 ≤ c ≤ 10,

0 ≤ d ≤ 10,

0 ≤ e ≤ 0,5 und

y dem Betrag der Zahl entspricht, der sich unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität aus der Summe der Wertigkeiten und der stöchiometrischen Koeffizienten der übrigen Elemente ergibt, wobei in den kristallinen Anteilen neben β -X¹MoO₄ als Hauptkomponente Fe₂(MoO₄)₃ als Nebenkompente und kein MoO₃ vorliegt.

2. Multimetalloxidmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzliche Nebenkompenten Bi₂Mo₃O₁₂, X¹₆Mo₁₂Fe₄Bi_{1,5}O_x oder Gemische davon in den kristallinen Anteilen vorliegen, wobei x die für y angegebene Bedeutung hat.

3. Multimetalloxidmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß kein Bi₃FeMo₂O₁₂ in den kristallinen Anteilen vorliegt.

4. Multimetalloxidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß X¹ Co ist.

5. Verfahren zur Herstellung von Multimetalloxidmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem man

a) eine erste wäßrige Lösung A der Konstituenten Bi, Fe und X¹ herstellt,

b) eine zweite wäßrige Lösung B der Konstituenten Mo und X³ herstellt,

c) die Lösungen A und B vermischt, wobei eine Lösung oder Aufschlämmung des Konstituenten X² mit der Lösung A, B oder deren Gemisch vermischt wird,

d) das in c) erhaltene Gemisch oder Fällungsprodukt trocknet,

e) das in d) erhaltene Produkt calciniert.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Calcinieren bei einer Temperatur im Bereich von 450 bis 490°C erfolgt.
7. Verwendung von Multimetalloxidmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Katalysator.
8. Katalysator in Form von Splitt, Formkörpern oder eines Schalenkatalysators mit einer Multimetalloxidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Aktivkomponente.
9. Katalysator nach Anspruch 8, der zusätzlich mindestens ein weiteres Bismuthaltiges Oxid aufweist.
10. Verwendung eines Katalysators nach Anspruch 8 oder 9 zur selektiven Gasphasenoxidation von Alkenen.
11. Verwendung nach Anspruch 10 zur Herstellung von α,β -ungesättigten Aldehyden und/ oder Carbonsäuren.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

KRAUS · WEISERT & PARTNER

PATENTANWÄLTE

UND

ZUGELASSENE VERTRETER VOR DEM EUROPÄISCHEN PATENTAMT

Patentanwälte Thomas-Wimmer-Ring 15 D-8000 München 22

European Patent Office
Erhardtstraße 27

D-8000 Munich 2

EPA EPO-OES		
DG 1		
Recu:		
0 6 -04- 1988		
02		

DR. WALTER KRAUS
DIPLOMCHEMIKER

DR.-ING. ANNEKÄTE WEISERT
DIPL.ING.

JOHANNES SPIES
DIPL.-PHYS.

THOMAS-WIMMER-RING 15
D-8000 MÜNCHEN 22
TELEFON (0 89) 22 73 77
TELEX 5-212 156 kpat d
TELEFAX (0 89) 22 79 94

UNSERE NR.:
OUR FILE:

6324 AW/eg

Bitte in der Antwort stets angeben
Please refer to in your reply

March 28, 1988

Re: European patent application 88 102 079.6
Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.

Enclosed is a new page 7 (in triplicate) which shall substitute page 7 as now on file. In line 16 "a = 2 to 10" was amended to "a = 2 to 12".


European Patent Attorney

(Dr. Annekäte Weisert)

Encl.
new page 7
(in triplicate)